



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 101 10 213 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
G 01 N 13/02

DE 101 10 213 A 1

⑯ Aktenzeichen: 101 10 213.5
⑯ Anmeldetag: 4. 3. 2001
⑯ Offenlegungstag: 19. 9. 2002

⑯ Anmelder:
SITA Messtechnik GmbH, 01217 Dresden, DE

⑯ Vertreter:
Ilberg, Roland, Dipl.-Ing.; Weißfloh, Ingo, Dipl.-Ing.
(FH) Patentanwälte, 01309 Dresden

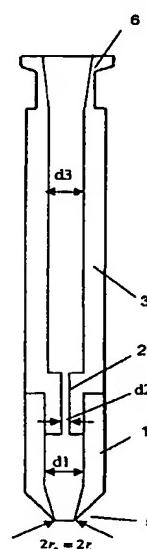
⑯ Erfinder:
Haberland, Ralf, Dipl.-Ing., 03042 Cottbus, DE;
Lohmann, Kai, Dipl.-Ing., 01219 Dresden, DE;
Dietrich, Matthias, Dipl.-Ing., 01257 Dresden, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Kapillare zum Bestimmen der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit

⑯ Bei einer Kapillare zum Bestimmen der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit, beispielsweise einer Lösung oder einer Emulsion, nach dem Blasendruckverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen einer blasenabgebenden Spitze (1) der Kapillare und einem Drucksensor im Meßgerät (4) eine Drossel (2) zur Verringerung der Schwingungen der Laufstange in der Kapillare angeordnet.



DE 101 10 213 A 1

DE 101 10 213 A 1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft eine Kapillare zum Bestimmen der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit, beispielsweise einer Lösung oder einer Emulsion, nach dem Blasendruckverfahren.
- 5 [0002] Die Analyse von Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer spezifischen physikalischen Parameter gewinnt neben dem Einsatz im Labor zunehmend in Produktionsbereichen für die Qualitätssicherung sowie Steuerung und Automatisierung von Produktionsprozessen an Bedeutung. Vor allem bei Verfahren und Technologien, in denen grenzflächenaktive Stoffe, wie Tenside oder Alkohole, zum Einsatz kommen, wird das Bestimmen der Oberflächenspannung zu einem wichtigen Bestandteil der Prozeßkontrolle.
- 10 [0003] Die Form und Größe der Oberfläche, die eine Flüssigkeit bildet, wird durch das Zusammenwirken von Eigenvolumen der Flüssigkeitsmoleküle (Gewichtskraft) sowie der Anziehungskraft zwischen ihnen (Kohäsion) und zu den Begrenzungsf lächen (Adhäsion) bestimmt.
- [0004] Diese intermolekularen Kräfte heben sich innerhalb der Flüssigkeit gegenseitig auf, da hier die Moleküle von allen Seiten die gleichen Wirkungen erfahren. An der Flüssigkeitsoberfläche dagegen, wo den Molekülen auf einer Seite die gleichartigen Nachbarn mit ihren Bindungskräften fehlen, setzen sich die restlichen Bindungskräfte zu einer Resultierenden in Richtung der Flächennormalen ins Innere der Flüssigkeit zusammen, die sich als eine in der Flüssigkeitsoberfläche tangential wirkende Zugspannung ansehen lässt. Diese Oberflächenspannung σ ist ein Ausdruck für die Oberflächenarbeit ΔW , die verrichtet werden muß, um eine Flüssigkeitsoberfläche entgegen ihrem Kontraktionsbestreben um die Fläche ΔA isotherm zu vergrößern:

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A} \quad (1)$$

- 20 [0005] Die Molekularkräfte bewirken, daß die Oberfläche, welche sich wie eine gespannte dünne, elastische Haut verhält, möglichst klein ist.
- 25 [0006] Oberflächenaktive Substanzen, wie Netzmittel, setzen die Oberflächenspannung des Lösungsmittels herab. Damit lassen sich durch Bestimmen dieser physikalischen Größe die Konzentrationen derartiger Substanzen ermitteln.
- [0007] Eine praktikable und seit langem bekannte Methode ist das Bestimmen des maximalen Blasendrucks an einer Kapillare. Dieses Verfahren zeigt schematisch Fig. 1. Es läßt aufgrund seiner Automatisierbarkeit die Messung von Oberflächenspannungen bei verschiedenen Lebensdauern von Flüssigkeits-Gas-Grenzflächen mit relativ geringem Aufwand zu. Eine Kapillare wird hierzu in die zu bestimmende Flüssigkeit getaucht und ein Gasstrom in die Kapillare eingeleitet. Durch den zunehmenden Gasdruck bildet sich an der Mündung der Kapillare eine Gasblase aus, deren Radius sich kontinuierlich verringert. Wenn der Blasenradius gleich dem Innenradius r_i der Kapillare ist, erreicht der Gasdruck sein Maximum p_{max} , die Gasblase platzt auf und reißt von der Kapillare ab. Nach der speziellen Laplace-Beziehung korrelieren der Maximaldruck p_{max} und die Oberflächenspannung σ . Aus der Differenz Δp zwischen dem Maximaldruck p_{max} und dem Minimaldruck p_{min} oder dem Maximaldruck p_{max} und dem hydrostatischen Druck p_{stat} , der von der Eintauchtiefe der Kapillare und der Dichte der Flüssigkeit abhängt, kann die Oberflächenspannung σ abgeleitet werden:

$$40 \sigma = \frac{r_i}{2} \Delta p \quad (2)$$

- 50 [0008] Die Ergebnisse werden sehr stark vom Oberflächenzustand der Kapillare beeinflußt, weshalb die Kapillare zur Sicherung von reproduzierbaren Ergebnissen regelmäßig gereinigt oder ausgewechselt werden muß. Bei Labormeßgeräten bestehen beispielsweise Forderungen, die Kapillare vor jeder Messung in einem Ultraschallbad oder Bad mit Chromschwefelsäure zu reinigen. Zum Lösen der Kapillare dient z. B. eine Klemmverbindung mit einer Quetschdichtung.
- 55 [0009] Für Kapillaren, die in der Prozeßmeßtechnik eingesetzt werden, ist die Methode des ständigen Auswechselns untauglich. Deshalb wird nach DE 195 29 787 A1 vorgeschlagen, die Kapillare zwischen den einzelnen Messungen mittels einer Nadel behutsam zu reinigen. Prinzipbedingt kann dabei nur die Innenwand der Kapillare gereinigt werden, am äußeren Mündungsende der Kapillare abgelagerte Verunreinigungen lassen sich auf diese Weise nicht beseitigen. Solche Ablagerungen führen aber, da sie wesentlichen Einfluß auf den Aufbau- bzw. Ablösemechanismus einer Blase von der Kapillare und damit auf den Blasenabrißdruck bzw. den dabei zu verzeichnenden Druckverlauf haben, zu inakzeptablen Meßfehlern.
- 60 [0010] Um das Eindringen von Meßflüssigkeit in eine Kapillare aufgrund des Kapillareffektes zu verringern, ist es schon bekannt, Kunststoffkapillaren mit hydrophoben Materialeigenschaften, wie Teflon® oder PEEK (Polyether-Etherketon), einzusetzen. Damit soll ein definierter Aufbau der Blase am Kapillarenden unterstützt und der Eintrag von Verschmutzungen vermieden werden. Allerdings wird aufgrund der hydrophoben Oberfläche das Springen einer Blase während ihres Aufbaus von der Innenkante der Kapillare auf die Außenkante der Kapillare provoziert. Bei unzureichender Benetzung der Stirnseite des Eintauchendes einer Kapillare mit der zu messenden Flüssigkeit kann nämlich die Gasblase 1 während des Blasenaufbaus die Dreiphasenkontaktlinie an der Innenkante der Kapillare 3, gebildet aus dem Zusammentreffen der Flüssigkeit, der Kapillarenstirnfläche und dem Druckgas, verlassen und bis zur Außenkante der Kapillare 3 springen, womit der Radius der Blase deutlich vom Innenradius der Kapillare abweicht. Fehlerhafte Meßergebnisse sind die Folge.
- 65 [0011] Für Glaskapillaren hat sich aus dem gleichen Grunde ein gezieltes Silanisieren der Kapillareninnenwand eingebürgert, um das Eindringen von Meßflüssigkeit zu verhindern. Allerdings muß das Silanisieren stetig wiederholt werden, ohne die hydrophile Stirnfläche der Kapillare zu silanisieren. Dazu muß die Stirnfläche der Kapillare nach dem Silanisieren überschliffen werden.
- [0012] Zum Zwecke einer reproduzierbaren Blasenbildung werden in der EP 0 694 779 B1 und der DE 299 19 461 U1 vorgeschlagen, die Stirnseite des Eintauchendes der Kapillare so zu gestalten, daß die Differenz zwischen innerem und

DE 101 10 213 A 1

äußeren Durchmesser der Kapillare an der Mündung sehr klein ist, wodurch zugleich das Ablöseverhalten einer Blase von der Kapillare verbessert wird.

[0013] Bei der Messung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung nach der Blasendifferenzdruckmethode tritt noch ein weiteres Problem auf. Plötzliche Druckänderungen, verursacht durch das Aufplatzen der Blase, führen zu Schwingungen des Drucksignals, die, werden sie nicht ausreichend gedämpft, die Ermittlung des Druckminimums erschweren. Insbesondere gespritzte Kunststoff-Kapillaren haben den Nachteil, daß sie herstellungsbedingt bei ausreichen-
der Länge einen inakzeptablen großen Innendurchmesser aufweisen, der die beim Blasenabriß entstehenden Druckschwankungen ungedämpft zum Sensor weitergibt.

[0014] Aufgabe der Erfindung ist es, eine Kapillare zu entwickeln, die den angesprochenen Problemen entgegenwirkt. Die Kapillare soll preiswert und widerstandsfähig, leicht auszuwechseln und zu reinigen sein und aufgrund ihrer Ausbildung zu fehlerarmen Meßergebnissen führen.

[0015] Die Aufgabe wird erfundungsgemäß durch die im Anspruch 1 angegebenen Merkmale gelöst. Vorteilhafte Weiterentwicklungen zeigen die begleitenden Ansprüche auf.

[0016] Die Erfindung zeichnet sich durch mehrere Vorteile aus. Mit der Erfindung wird aufwandsarm und dauerhaft verhindert, daß sich die Meßergebnisse aufgrund eines Blasenspringens von der Innen- auf die Außenkannte der Kapillare und des prinzipbedingten Aufplatzens der Blasen nach Erreichen des maximalen Blasendrucks wesentlich verfälschen. Der Einfluß des Kapillareffektes wird durch die Aufweitung des Innenradius vermindert. Schwingungen, die das Drucksignal überlagern, werden gezielt bedämpft. Auch wird dadurch der Einbruch von Meßflüssigkeit nach dem Blasenabriß verminder. Die Aufweitung kommt überdies der Herstellung gespritzter Kunststoffkapillaren entgegen.

[0017] Außerdem wird in Weiterentwicklung der Erfindung erreicht, daß sich die Gasblasen nach dem Überschreiten des Blasendruckmaximums gleichmäßig gut von der Kapillare lösen, gefördert in weiterer Ausgestaltung durch eine schräge Stirnlinie. Dies ist insbesondere wichtig für Blasendruckmeßmethoden, bei denen eine Blasenfrequenz auf hohe Werte bzw. das Oberflächenalter der Blasen (Blasenlebensdauer) auf niedrige Werte geregelt werden soll.

[0018] Die Erfindung soll anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

[0019] In der zugehörigen Zeichnung zeigen:

[0020] Fig. 1 das bereits beschriebene Prinzip einer Blasendruckmethode,

[0021] Fig. 2 eine Kapillare nach dem Stand der Technik

[0022] Fig. 3 eine Kapillare nach der Erfindung.

[0023] Fig. 4 die Kapillare nach Fig. 3 in einer Explosionsdarstellung und

[0024] Fig. 5 eine vorteilhafte Ausprägung nach Fig. 3.

[0025] Eine Kapillare nach dem Stand der Technik zeigt Fig. 2. Der Innenradius r_i der Kapillare ist relativ klein, um genügend große, viskositätsunempfindlichere Meßdrücke zu erreichen, was allerdings mit einer unerwünschten Kapillarwirkung und leichteren allmählichen Zusetzen durch Fremdstoffeintrag erkauft wird. Außerdem ist der Innenradius r_i über die Länge der Kapillare konstant, was Schwingungen des Meßsignals hinreichend dämpft. Der Mündungsinnenradius der Kapillare kann gleich, kleiner oder größer sein als der Radius im Bereich der übrigen Länge der Kapillare. In der Fig. 2 ist er identisch zu dem übrigen Radius innerhalb der Kapillare. Außerdem kann die Stirnseite an der Mündung abgeschrägt sein oder die Kapillare selbst taucht schräg in die zu messende Flüssigkeit ein. Dies ist beispielhaft dargestellt. Der Mantel der Kapillare ist der Mündung abgewandt immer zylindrisch und hat einschließlich des Einspannendes einen konstanten Durchmesser, da Meßkapillaren i. d. R. aus Schläuchen (PEEK, Teflon) oder Röhren (Glas, Metall) hergestellt werden.

[0026] Bei der erfundungsgemäßen Anordnung ist zwischen der Mündung der Kapillare und dem Drucksensor des Meßgerätes eine Drossel 2 zwischengeschaltet.

[0027] Nach dem Ausführungsbeispiel nach Fig. 3 und Fig. 4 weist folglich die Kapillare mindestens drei Abschnitte mit unterschiedlichen Innendurchmessern der Kapillare auf. In einem ersten Abschnitt mit einer Spitze 1 weitet sich der Innendurchmesser der Kapillare von der Mündung ($2r_i$) auf einen relativ großen Innendurchmesser d_1 auf. In einem weiteren Abschnitt mit einer Düse 2 verengt sich der Innendurchmesser der Kapillare drastisch auf den Durchmesser d_2 . Fakultativ kann sich an die Düse 3 ein dritter Abschnitt mit einem Spezialhalter 3 anschließen, dessen Innendurchmesser d_3 wieder erheblich größer ist und beispielsweise dem konstanten Innendurchmesser d_1 längs der Spitze 1 entspricht. Die Spitze 1 hat eine angefaste Mündung 5. Der äußere Mündungsdurchmesser $2r_a$ beträgt nach dem auszuführenden Beispiel 0,75 mm. Die "Bohrung" im Inneren der Spitze 1 hat einen konstanten Durchmesser von $d_1 = 2,0$ mm, wobei sie sich im Mündungsbereich auf gleichfalls 0,75 mm Innendurchmesser konisch verjüngt. Außendurchmesser und Innendurchmesser der Kapillare fallen somit an der Mündung 5 zusammen ($2r_i = 2r_a$). Hierdurch bildet sich keine signifikante Stirnfläche an der Mündung 5 aus, wodurch ein Blasenspringen ausgeschlossen ist und ein definierter Blasenabriß gefördert wird. Aufgrund dieser Mündungsgestaltung kann ohne weitere Vorkehrungen die gesamte Spitze hydrophobiert werden oder aus hydrophoben Material, wie PEEK oder PTFE-PA, bestehen, was ein Eindringen von Meßflüssigkeit verringert. Die Stirnseite der Mündung 5 kann außerdem leicht angeschrägt sein, um das Ablöseverhalten der Blasen zu verbessern. Die Länge der Spitze beträgt beispielsweise 22 mm.

[0028] Einem Eindringen von Meßflüssigkeit in die Kapillare wirkt zusätzlich der relativ große Innendurchmesser der "Bohrung" von $d_1 = 2,0$ mm in der Spitze 1 entgegen, der den ausgeprägten Kapillareffekt üblicher Kapillaren beseitigt. Außerdem schafft der relativ große Innendurchmesser von $d_1 = 2,0$ mm der "Bohrung" in der Spitze 1 Raum für zwar unerwünschte, aber nicht immer sicher vermeidbare Anlagerungen. Diese verfälschen auf diese Weise das Meßergebnis nicht und die Meßfunktion wird länger aufrechterhalten. Die Spitze 1 kann ein Drehteil oder ein Spritzteil sein, ein Drehteil kann aus Messing gefertigt sein und zum Beispiel mit einer $0,1 \dots 1 \mu\text{m}$ Schicht eines PET-Komplexes überzogen sein. In weiterer Ausgestaltung kann die Spitze 1 schräg zur Vertikalen in die Meßflüssigkeit eintauchen bzw. schräg zur Senkrechten der Kapillare gefertigt sein, um das Ablösen der Blasen zu fördern.

[0029] Der Spitze 1 schließt sich eine Drossel 2 an. Die Drossel 2 besteht aus einem längsdurchbohrten Materialstück. Die "Bohrung" in der Drossel 2 hat im Beispiel einen Durchmesser von $d_2 = 0,4$ mm und eine Länge von 3,0 mm. Der Durchmesser d_2 der "Bohrung" in der Drossel ist deutlich kleiner als der Innendurchmesser $2r_i$ der Kapillare an ihrer

DE 101 10 213 A 1

Mündung. Die Drossel hat die Aufgabe, das Hineinschlagen von Meßflüssigkeit in die Kapillare und Gasschwingungen, die von aufgeplatzten Blasen verursacht werden, zu mindern. Dementsprechend erfolgt die Dimensionierung der "Bohrung", das heißt, des Innendurchmessers d2 und der Länge der Bohrung. Die Dimensionierung ist abhängig vom Gasdruck für die Ausbildung der Blasen, von der Viskosität der Flüssigkeit, der Blasenfrequenz und der Kapillare. Auch die 5 Drossel 2 kann ein Spritzteil oder ein Dreiteil sein. Ihre vorzugsweise zylindrische Außenkontur ist geeignet, einerseits auf eine gewisse Länge in die "Bohrung" d1 der Spitze 1 eingepreßt zu werden, die hierzu beispielsweise am Verbindungsende nochmals aufgeweitet sein kann, und andererseits in einen noch zu beschreibenden Halter 3. Der Halter 3 kann in einer weiteren Ausgestaltung auch einteilig mit der Drossel 2 ausgebildet sein. Es ist aber auch denkbar, daß die Spitze 1 und die Drossel 2 einteilig gefertigt sind oder auch Spitze 1, Drossel 2 und Halter 3 einteilig sind.

10 [0030] Der Halter 3 ist nach einer bevorzugten Ausgestaltung mit einer Schnellverbindung 6 für einen hier nicht dargestellten Sensorkopf eines Meßgerätes versehen. Die Schnellverbindung kann beispielsweise in einer besonders bevorzugten Variante nach Art einer Luer-Kegelverbindung 6 ausgeführt sein, wodurch das Anschließen oder Lösen im Gegensatz zu üblichen Kleininstopfenverbindungen sehr komfortabel wird. Der Halter 3 ist längsdurchbohrt, wobei die "Bohrung" im Beispiel einen Durchmesser von d3 = 2,0 mm hat, der in diesem Falle dem spitzenseitigen Durchmesser der "Bohrung" d1 in der Spitze 1 entspricht. Ein konstant kleiner Durchmesser der Kapillare, der eine ausreichende Selbstdämpfung besitzen würde, ist im übrigen auf die benötigte Länge nicht spritzbar. Die Länge des Halters 3 richtet sich nach den apparativen Erfordernissen und beträgt im Beispiel ohne Düse 2 ca. 30 mm. Sie ist unkritisch hinsichtlich Ihrer Dämpfung.

15 [0031] Aus der Explosionsdarstellung nach Fig. 4 geht hervor, daß im Beispiel der Halter 3 mit der Drossel 2 einteilig ausgebildet ist, wobei auf den unteren Ansatz der Drossel 2 die Spitze 1 mit ihrer "Bohrung" gasdicht aufgepreßt wird. Über die Kegelverbindung 6 erfolgt die Befestigung am nicht dargestellten Sensorkopf des Meßgerätes.

20 [0032] In Fig. 5 ist eine weitere Ausführung schematisch dargestellt, in der die Kapillarspitze 1 direkt mit der Drossel oder dem Sensor verbunden ist. Sie unterscheidet sich von der Ausführung nach Fig. 3 bzw. Fig. 4 dadurch, daß die Drossel 2 direkt mit dem Sensorkopf 4 eines Meßgerätes verbunden ist oder Teil des Sensorkopfes 4 ist. Einer derartige Ausführung wird der Vorzug in der Prozeßmeßtechnik zu geben sein, beispielsweise zum Bestimmen des Tensidgehaltes einer Waschflotte oder des Tensidrestgehaltes einer Spülflüssigkeit in einer Waschmaschine oder in einem Spüler.

Patentansprüche

- 30 1. Kapillare zum Bestimmen der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit, beispielsweise einer Lösung oder einer Emulsion, nach dem Blasendruckverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen einer blasenabgebenden Spitze (1) der Kapillare und einem Drucksensor im Meßgerät (4) eine Drossel (2) zur Verringerung der Schwingungen der Luftsäule in der Kapillare angeordnet ist.
- 35 2. Kapillare nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapillare aus einer Spitze (1), einer Drossel (2) und wahlweise einem Halter (3) zusammengesetzt ist.
3. Kapillare nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Drossel (2) unmittelbar hinter der Spitze (1) angeordnet ist.
4. Kapillare nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Spitze (1) und/oder die Drossel (2) Drehteile oder Spritzgußteile sind.
5. Kapillare nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Außenradius (r_a) der Spitze (1) und der Innenradius (r_i) der Spitze (1) sich im Mündungsbereich der Spitze (1) konisch verjüngen und an der Mündung (5) zusammenfallen.
6. Kapillare nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Spitzenoberfläche hydrophobe Eigenschaften aufweist.
- 45 7. Kapillare nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Spitze (1) der Kapillare aus einem hydrophoben Kunststoff besteht.
8. Kapillare nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Halter (3) am Messgerät (4) mittels einer Schnellbefestigung (6) lösbar verbunden ist.
9. Kapillare nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Schnellbefestigung (6) als verriegelbare Kegelverbindung ausgeführt ist.
- 50 10. Kapillare nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Drossel (2) direkt mit dem Sensorkopf (4) eines Messgerätes verbunden ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

55

60

65

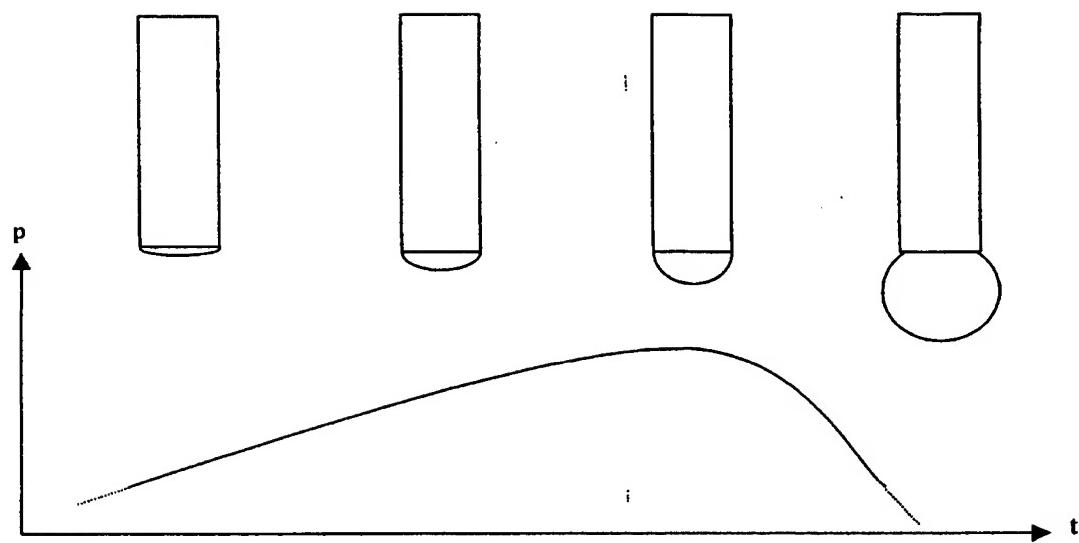


Fig. 1

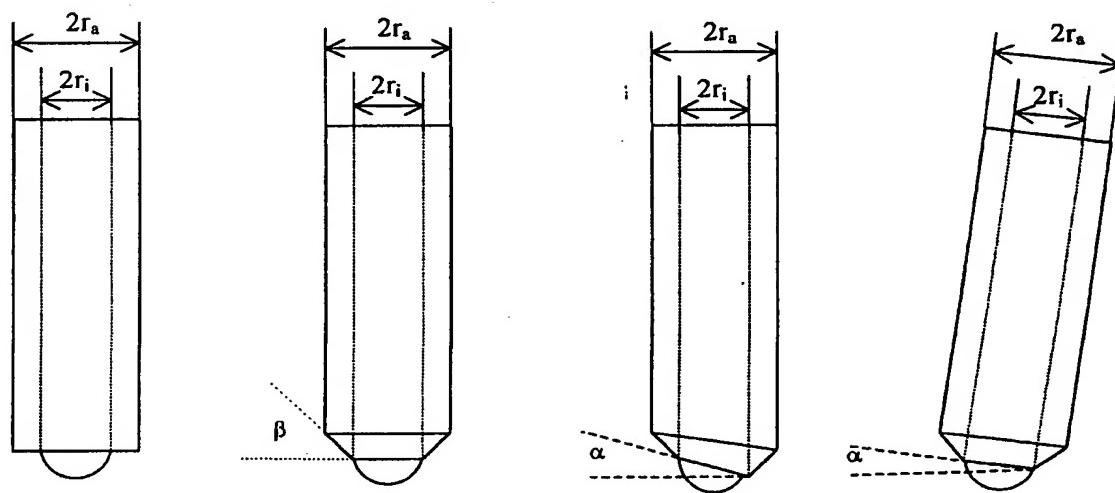
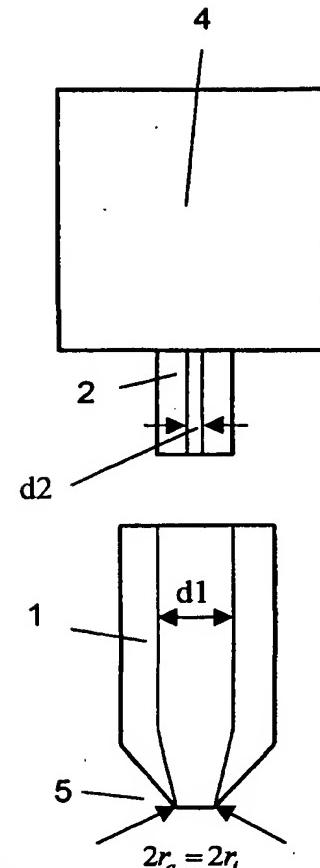
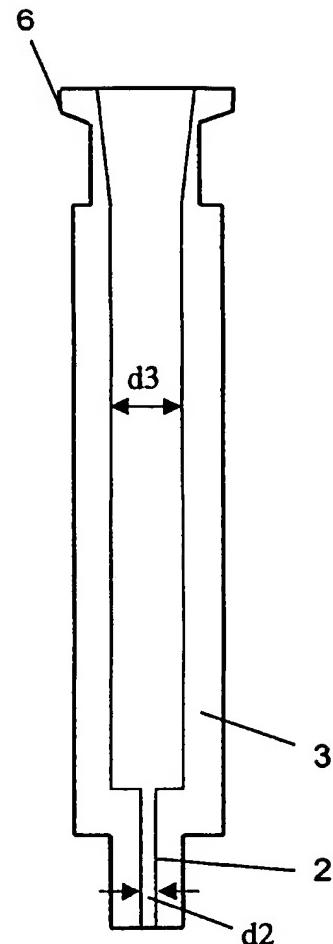
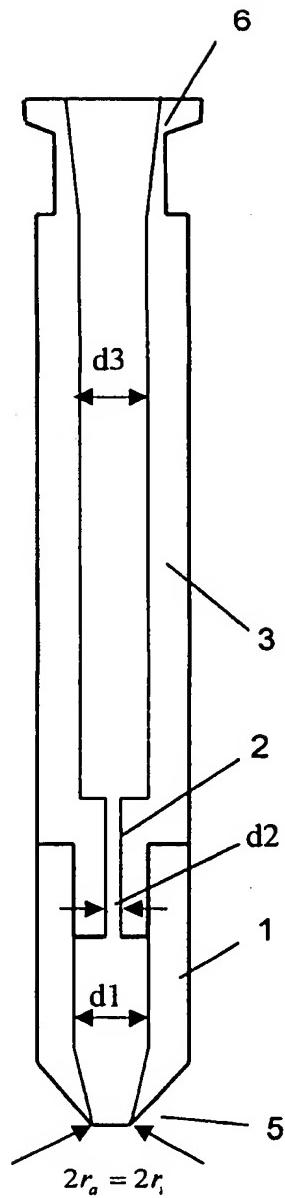


Fig. 2 (Stand der Technik)



Capillary used for determining the surface or interfacial tension of a liquid, e.g. a solution or emulsion, using the bubble pressure method comprises a throttle

Patent Number:

DE10110213

Publication date:

2002-09-19

Inventor(s):

DIETRICH MATTHIAS (DE); LOHMANN KAI (DE); HABERLAND RALF (DE)

Applicant(s):

SITA MESSTECHNIK GMBH (DE)

Requested Patent:

DE10110213

Application Number:

DE20011010213 20010304

Priority Number(s):

DE20011010213 20010304

IPC Classification:

G01N13/02

EC Classification:

G01N13/02

Equivalents:

Abstract

Capillary used for determining the surface or interfacial tension of a liquid, e.g. a solution or emulsion, using the bubble pressure method comprises a throttle (2) arranged between the bubble-releasing tip (1) of the capillary and a pressure sensor in a measuring device to reduce vibration of the air column in the capillary. Preferred Features: The capillary comprises a tip, throttle and optionally a holder (3). The throttle is arranged directly behind the tip. The tip and/or the throttle are turned or injection-molded parts. The tip is made of hydrophobic plastic.

Data supplied from the esp@cenet database - I2